



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000143924 A**(43) Date of publication of application: **26.05.00**

(51) Int. Cl. **C08L 33/06**
C08F 2/46
C08F220/10
C08F230/08
C08K 3/22
C08K 9/06
C09D 4/02
C09D 5/00
G02B 1/11

(21) Application number: **10316144**(22) Date of filing: **06.11.98**(71) Applicant: **JSR CORP NIPPON TOKUSHU
COATING KK**(72) Inventor: **YASHIRO TAKAO
ERIYAMA YUICHI
NISHIWAKI ISAO
UKAJI TAKASHI**

(54) **LIQUID CURABLE RESIN COMPOSITION, ITS
CURED PRODUCT AND
REFLECTION-PREVENTING FILM**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a liquid curable resin composition which gives a transparent cured product having high refractive index, high hardness and good abrasion resistance and can especially be used as a coating material.

SOLUTION: This liquid curable resin composition comprises (A) a multi- functional (meth)acrylic compound containing at least three (meth)acryloyl groups in the molecule, (B) a reaction product obtained by reacting a compound having a polymerizable group and an alkoxysilane group in the molecule with the oxide of a metal selected from the group consisting of zirconium, antimony, zinc, tin, cerium and titanium, and (C) a radiation polymerization initiator.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-143924

(P2000-143924A)

(43) 公開日 平成12年5月26日 (2000. 5. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 L 33/06		C 0 8 L 33/06	2 K 0 0 9
C 0 8 F 2/46		C 0 8 F 2/46	4 J 0 0 2
220/10		220/10	4 J 0 1 1
230/08		230/08	4 J 0 3 8
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	4 J 1 0 0
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-316144

(22) 出願日 平成10年11月6日 (1998. 11. 6)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(71) 出願人 592109732

日本特殊コーティング株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 八代 隆郎

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(74) 代理人 100080609

弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液状硬化性樹脂組成物、その硬化物および反射防止膜

(57) 【要約】

【課題】 透明、高屈折率かつ高硬度、耐摩耗性を持つ硬化物を与える、特にコーティング材として好適に用いることができる液状硬化性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 分子内に (メタ) アクリロイル基を少なくとも3つ含む多官能性 (メタ) アクリル化合物、(B) 分子中に重合性不飽和基とアルコキシシラン基とを有する化合物と、ジルコニウム、アンチモン、亜鉛、錫、セリウムおよびチタンよりなる群から選ばれる金属の酸化物の粒子を反応させて得られる反応生成物並びに (C) 放射線重合開始剤を含有する液状硬化性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 分子内に(メタ)アクリロイル基を少なくとも3つ含む多官能性(メタ)アクリル化合物、

(B) 分子中に重合性不飽和基とアルコキシシリル基とを有する有機ケイ素化合物と、ジルコニウム、チタニウム、アンチモン、亜鉛、錫、インジウム、セリウムおよびアルミニウムよりなる群から選ばれる金属を主成分とする金属の酸化物の粒子を反応させて得られる反応生成物並びに(C)放射線重合開始剤を含有することを特徴とする液状硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 反応生成物(B)における上記有機ケイ素化合物が分子内にチオウレタン結合およびウレタン結合よりなる群から選ばれる少なくとも1つの結合を有する請求項1の液状硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1記載の組成物を硬化してなる屈折率1.55以上および光透過率95%以上の硬化物。

【請求項4】 請求項3記載の硬化物の層を有する反射防止膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多官能性(メタ)アクリル化合物および重合性不飽和基を有する金属酸化物粒子を含有する液状硬化性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、プラスチック成形体やフィルムに塗布して、硬化させてなる高屈折率の硬化物およびこれを用いた反射防止膜を硬化物として与える硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、プラスチック光学部品、タッチパネル、フィルム型液晶素子等のプラスチック成型体物、または建築内装材としての床材、壁材等の塗装物の表面を保護する方法として、部材表面のハードコート処理が行われてきた。これらのハードコート材料として、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート等の紫外線硬化性アクリル系ハードコート材が採用されている。しかしながら、これらのハードコート材だけでは部材表面の耐擦傷性、滑り性、耐汚染性等を向上させることは出来なかった。

【0003】プラスチック成形体に耐擦傷性、滑り性、耐汚染性等を発現させる方法として、シリカに代表されるような無機フィラーまたはポリエチレン粉末やポリカーボネート粉末などの有機フィラーを添加する方法、およびシリコンなどの添加剤を加えることがよく知られている。しかし、無機あるいは有機フィラーを添加する方法では、得られた塗膜のヘーズ値が上昇したり、あるいは外観が損なわれるといった欠点がある。また、シリコン等の添加剤を加える方法では、塗膜面の滑り性は改良されるが、磨耗輪による耐擦傷性は発現しない。さらにタッチパネル用途等のハードコートにはアルカリエッチングの後処理工程があり、通常のシリコン等の添

加剤ではアルカリ加水分解を受けて、塗膜の外観が損なわれたり、プラスチック成形体から塗膜が剥離してしまう欠点がある。

【0004】また、高屈折率を有する熱硬化性物品については、特公平2-12489号公報に、ハロゲン置換芳香環を有する(メタ)アクリルモノマーと多官能イソシアネートとを反応させて得られるウレタン化(メタ)アクリルモノマーをビニル重合して得られる重合体からなる高屈折率レンズ用の樹脂が提案されている。この方法は高い屈折率が得られるものの耐摩耗性が不十分であった。

【0005】一方、光重合性架橋被覆物品については、例えば、特開昭62-169833号公報にジペンタエリスリトールのポリアクリレートからなる光硬化単量体が提案されている。この方法によれば短時間で高硬度の被覆物が得られるものの、この被覆物の屈折率は1.55以下であるために、この被覆物でポリカーボネート、ポリエステルカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリ1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレートなどの屈折率の高い基板を被覆した場合には干渉縞が生じ、高解像度を要する光学用品には不適当である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、透明、高屈折率かつ高硬度、耐摩耗性を持つ硬化物を与える、特にコーティング材として好適に用いることができる液状硬化性樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、特にプラスチック成形体の表面にハードコートを形成するに好適な液状硬化性樹脂組成物を提供することにある。本発明のさらの他の目的および利点は以下の説明から明らかになる。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、(A)分子内に(メタ)アクリロイル基を少なくとも3つ含む多官能性(メタ)

(B)分子中に重合性不飽和基とアルコキシシリル基とを有する有機ケイ素化合物と、ジルコニウム、チタニウム、アンチモン、亜鉛、錫、インジウム、セリウムおよびアルミニウムよりなる群から選ばれる金属を主成分とする金属の酸化物の粒子を反応させて得られる反応生成物並びにアクリル化合物、(C)放射線重合開始剤を有することを特徴とする液状硬化性樹脂組成物によって達成される。

【0008】本発明で(A)成分として用いられる分子内に(メタ)アクリロイル基を少なくとも3つ含む多官能性(メタ)アクリル化合物は、好ましくは分子内に3~10個の(メタ)アクリロイル基を有する。かかる多官能性化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アク

リレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0009】分子内に（メタ）アクリロイル基を少なくとも3つ含む多官能性（メタ）アクリル化合物の市販品としては、例えばカヤラッド DPHA、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、D-310、D-330、PET-30、GPO-303、TMPTA、THE-330、TPA-330（以上、日本化薬（株）製）、アロニックスM-315、M-325（以上、東亜合成（株）製）等が挙げられる。

【0010】本発明の成分（A）である分子内に（メタ）アクリロイル基を少なくとも3つ含む多官能性（メタ）アクリル化合物の組成物中に占める割合は、好ましくは1～99重量%、より好ましくは10～90重量%、特に好ましくは30～70重量%である。（メタ）アクリロイル基の数は、より好ましくは4～10、さらに好ましくは4～8である。

【0011】本発明で成分（B）として用いられる反応生成物は、分子中に重合性不飽和基とアルコキシシリル基とを有する有機ケイ素化合物とジルコニウム、チタニウム、アンチモン、亜鉛、錫、インジウム、セリウムおよびアルミニウムよりなる群から選ばれる金属を主成分とする金属の金属酸化物粒子とを反応させて得られる。本発明の成分（B）である反応生成物の組成物中に占める割合は、好ましくは1～99重量%、より好ましくは10～90重量%、特に好ましくは30～70重量%である。反応は水の存在下で行われることが好ましい。

【0012】本発明で成分（B）として用いられる反応生成物は、有機ケイ素化合物と金属酸化物粒子とを少なくとも混合する操作を含む方法により製造される。金属酸化物粒子に固定された有機ケイ素化合物残渣の含有量は、好ましくは0.01重量%以上であり、より好ましくは0.1重量%以上、特に好ましくは1重量%以上である。金属酸化物粒子に固定された有機ケイ素化合物残渣の含有量が0.01重量%未満の場合、組成物における金属酸化物粒子を含む反応生成物の分散性が十分で*

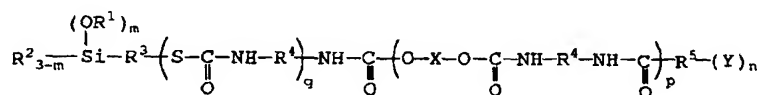
*なく、得られる組成物の透明性、耐摩耗性は十分でない場合がある。また成分B製造時の原料組成物中における有機ケイ素化合物の割合は好ましくは10重量%以上であり、特に好ましくは30重量%以上である。有機ケイ素化合物の割合が10重量%未満の場合、得られる組成物の成膜性が悪い場合がある。また、成分（B）製造のための原料組成物中の金属酸化物粒子の割合は好ましくは50重量%以下であり、特に好ましくは20重量%以下である。成分（B）製造のための原料組成物中の金属酸化物粒子の割合が50重量%以上の場合、得られる組成物の分散性、透明性、耐摩耗性が十分でない場合がある。

【0013】有機ケイ素化合物は、分子中に重合性不飽和基とアルコキシシリル基とを有する。重合性不飽和基としては、例えばアクリル基、ビニル基およびスチリル基を好ましいものとして挙げることができる。またアルコキシシリル基としては水もしくは加水分解触媒の存在下に加水分解しうる基が好ましい。また、かかる有機ケイ素化合物は分子中にエステル基、エーテル基、ウレタン基、スルフィド基およびチオウレタン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の結合基を含有することができる。かかる有機ケイ素化合物としては、好ましくは分子中に重合性不飽和基、ウレタン結合基およびアルコキシシリル基を構成成分として少なくともそれぞれ1個含有する。アルコキシシリル基は、加水分解および縮合反応によって、金属酸化物粒子の表面に存在する吸着水と結合する成分であり、また、重合性不飽和基とは、活性ラジカル種により付加重合を経て分子間で化学架橋する成分である。また、ウレタン結合基はこれらアルコキシシリル基を有する分子片と重合性不飽和基を有する分子片とを直接もしくは他の分子片を介して結合する構成単位であると同時に分子間において水素結合による適度の凝集力を発生させ、本発明の組成物からの硬化物に優れた力学的強度、基材との密着性、耐熱性等の性能を付与せしめるものと考えられる。

【0014】好ましい有機ケイ素化合物としては、例えば、下記式（1）；

【0015】

【化1】



【0016】で示される化合物を挙げることができる。

【0017】一般式（1）中、R¹は水素原子またはC₁からC₈の1価の有機基であり、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、オクチル基等である。R²は水素原子またはC₁からC₃のアルキル基である。mは1、2または3であり、(R¹O)_mR²_{3-m}Siで示されるアルコキシシリル基としては例えば、トリメ

トキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリフェノキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、ジメチルメトキシシリル基等をあげることができ、好ましくは、トリメトキシシリル基およびトリエトキシシリル基である。

【0018】また、式中、 $-\left[\text{C}(\text{O})\text{NH}-R^4-\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{O}-\text{X}-\text{O} \right]_p-$ として示される構造単位は前記式（1）に示す構造において分子鎖を延長する

ことを目的として導入される。 R^3 は C_1 から C_3 の2価の有機基である。 R^4 は2価の有機基であり、 R^3 と同一でも異なってもよく、通常、分子量14から1万、好ましくは、分子量78から1000の2価の有機基の中から選ばれる。例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、ドデカメチレン等の鎖状ポリアルキレン基；シクロヘキシレン、ノルボルニレン等の脂環式または多環式の2価の有機基；ビニレン、フェニレン、ナフチレン、ピフェニレン、ポリフェニレン等の2価の芳香族基；およびこれらのアルキル基置換体、アリール基置換体を挙げることができる。さらに、これら2価の有機基は炭素および水素原子以外の元素を含む原子団を含んでいてもよい。式中、 p 、 q は0または1である。 X は2価の有機基であり、さらに詳しくは、イソシアネート基と付加反応できる活性水素原子を分子内に2個以上有する化合物に由来する2価の有機基である。例えば、ポリアルキレングリコール類、ポリアルキレンチオグリコール類、ポリエステル類、ポリアミド類、ポリカーボネート類、ポリアルキレンジアミン類、ポリアルキレンジカルボン酸類、ポリアルキレンジオール類、ポリアルキレンジメルカプタン類から活性水素原子を2個除いた2価の有機基を例示することができる。また、 R^5 は $(n+1)$ 価の有機基である。かかる有機基は、好ましくは鎖状、分岐状または環状の飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、脂環式基の中から選ばれる。前記式中 Y は活性ラジカル種の存在下、分子間架橋反応をする重合性不飽和基を分子中に有する1価の有機基を表す。例えば、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、ビニル基、プロペニル基、ブタジエニル基、スチリル基、エチニル基、シンナモイル基、マレエート基、アクリルアミド基等があげられる。これらの中でアクリロキシ基が好ましい。また、 n は好ましくは1から20の正の整数であり、より好ましくは1から10であり、さらに好ましくは3から5である。

【0019】本発明で用いられる有機ケイ素化合物の製造は、例えば、(1)メルカプト基を有するアルコキシシラン、すなわちメルカプトアルコキシシラン、ポリイソシアネート化合物およびイソシアネート基と付加反応を起こし得る活性水素を有する活性水素基含有重合性不飽和化合物との付加反応により行うことができる。また、(2)分子中にアルコキシシリル基とイソシアネート基を有するイソシアネートと、活性水素含有重合性不飽和化合物との直接的反応により行うことができる。さらに、(3)分子中に重合性不飽和基とイソシアネート基を有する化合物と、メルカプトアルコキシシランもしくはアミノシランとの付加反応により直接製造することもできる。

【0020】メルカプトアルコキシシランを原料とする製造方法としては例えば、

(a) 法；まずメルカプトアルコキシシランとポリイソ

シアネート化合物とを反応させることで分子中にアルコキシシリル基、 $-S(C=O)NH-$ 結合基およびイソシアネート基を含む中間体を製造し、次に中間体中に残存するイソシアネートに対して活性水素含有重合性不飽和化合物を反応させて該不飽和化合物をウレタン基を介して結合させる方法。

(b) 法；まずポリイソシアネート化合物と活性水素含有重合性不飽和化合物とを反応させることで分子中に重合性不飽和基、ウレタン結合基、およびイソシアネート基を含む中間体を形成し、これにメルカプトアルコキシシランを反応させて該メルカプトアルコキシシランを $-S(C=O)NH-$ 基を介して結合させる方法

等とすることができる。前記(a)または(b)法において、イソシアネートと付加反応を起こす活性水素を分子内に2個以上有する鎖状、環状または分岐状の化合物をさらに用いることができる。この化合物はポリイソシアネート化合物と反応してウレタン結合を介して得られるアルコキシシラン化合物の鎖を延長する。

【0021】前記式(1)に示した化合物の製造において、イソシアネート基との反応により $-S(C=O)NH-$ 結合を形成することができるアルコキシシランの例としては、アルコキシシリル基とメルカプト基を分子中にそれぞれ1個以上有する化合物を挙げることができる。

【0022】例えば、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、メルカプトプロピルメトキシジメチルシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メルカプトプロピルトリフェノキシシラン、メルカプトプロピルトリブトキシシラン等のメルカプトアルコキシシランをあげることができる。好ましくはメルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシランである。市販されているメルカプトアルコキシシランとしては、例えば東レ・ダウ・コーニングシリコーン(株)製SH6062をあげることができる。これらメルカプトアルコキシシランは単独または2種以上を混合して用いてもよい。その他のメルカプトアルコキシシランとしては、アミノ置換アルコキシシランとエポキシ基置換メルカプタンとの付加生成物、エポキシシランと α 、 ω -ジメルカプト化合物との付加生成物を挙げることができる。

【0023】有機ケイ素化合物を製造する際に用いられるポリイソシアネート化合物としては鎖状飽和炭化水素、環状飽和炭化水素、芳香族炭化水素で構成されるポリイソシアネート化合物の中から選ぶことができる。これらは単独もしくは2種以上混合して用いることができる。1分子中のイソシアネート基の個数は、通常1以上、30以下であり、好ましくは2以上10以下である。30を越えると生成物の粘度が高くなり作業性が低

10

20

30

40

50

下する場合がある。

【0024】このようなポリイソシアネート化合物の例としては、例えば、3-トリメトキシシリルプロパンイソシアネート、3-トリエトキシシリルプロパンイソシアネート、3-メタクリロキシプロピルイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の鎖状炭化水素ポリイソシアネート化合物；イソフロレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、水添トルエンジイソシアネート、1,3-ビス（イソシアナートメチル）シクロヘキサン等の環状飽和炭化水素ポリイソシアネート化合物；2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、6-イソプロピル-1,3-フェニレンジイソシアネート、4-ジフェニルプロパンジイソシアネート、リンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、ポリジフェニルメタンのポリイソシアネート等の芳香族炭化水素ポリイソシアネート化合物を挙げることができる。

【0025】これらの中で好ましい例を挙げると、環状飽和炭化水素ポリイソシアネート化合物および芳香族炭化水素ポリイソシアネート化合物であり、さらに好ましくは環状飽和炭化水素のポリイソシアネート化合物である。特に好ましい具体例としては、3-トリメトキシシリルプロパンイソシアネート、3-トリエトキシシリルプロパンイソシアネート、イソフロレンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、水添トルエンジイソシアネートである。また市販されているポリイソシアネート化合物としては、日本ユニカー(株)製のA-1310、Y-5187、昭和電工(株)製のカレンズMOI、三井日曹ウレタン(株)製のTDI-80/20、TDI-100、MDI-CR100、MDI-CR300、MDI-PH、NDIおよび日本ポリウレタン工業(株)製のコロネートT、ミリオネートMT、ミリオネートMR、HDI、武田薬品工業(株)製 タケネート600をあげることができる。

【0026】これらポリイソシアネート化合物の使用量は、前記(a)法に示す製造法においては、メルカプトアルコキシシランのメルカプト基1当量に対してのイソシアネート基当量が、好ましくは0.1から100の範囲内、より好ましくは0.5から10の範囲、さらに好ましくは0.9から1.2の範囲となる割合である。ポリ

イソシアネート化合物基当量が0.1当量未満の場合、未反応メルカプトシランが0.9当量以上存在することになり、塗膜の磨耗性が十分でない傾向がある。また、100当量を越えたポリイソシアネート化合物の使用は、未反応イソシアネート基が過剰に存在することになり耐候性が低下する傾向がある。

【0027】一方前記(b)法に示す製造法においては、活性水素含有重合性不飽和化合物中の活性水素1当量に対し、ポリイソシアネート化合物はイソシアネート基当量として、好ましくは0.1から100の範囲、より好ましくは0.5から10当量の範囲、さらに好ましくは0.9から1.2の範囲で添加される。

【0028】これら前記(a)または(b)法いずれの方法においても、反応時間の短縮を目的として触媒を添加することができる。この触媒としては、塩基性触媒および酸性触媒のいずれかが用いられる。塩基性触媒の例としては、ピリジン、ピロール、トリエチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、アンモニアなどのアミン類；トリブチルフォスフィン、トリフェニルフォスフィン等のフォスフィン類を挙げることができる。これらの中でピリジン、トリエチルアミン等の3級アミンが好ましい。また酸性触媒としては、ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、1,4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、メチルDABCO、トリブトキシャルミニウム、トリチタニウムテトラブトキシド、ジルコニウムテトラブトキシド等の金属アルコキシド類；3フッ化硼素ジエチルエーテラート、塩化アルミニウムなどのルイス酸類；2-エチルヘキサン酸錫、オクチル錫トリラウレート、ジブチル錫ジラウレート、オクチル錫ジアセテート等の錫化合物をあげる。これら触媒の中で好ましいものは酸性触媒であり、特に好ましくは錫化合物であり、さらに好ましくはオクチル錫トリラウレート、ジブチル錫ジラウレート、オクチル錫ジアセテート等である。これら触媒の添加量は、好ましくはポリイソシアネート化合物100重量部に対して0.01から5重量部であり、より好ましくは0.1から1重量部である。0.01重量部未満では触媒添加による反応時間の短縮効果はわずかであり、一方、5重量部を越えると生成物の保存安定性が低下する場合がある。

【0029】有機ケイ素化合物の製造において、前記ポリイソシアネート化合物と付加反応によりウレタン結合を介し結合できる活性水素含有重合性不飽和化合物の例としては、分子内にイソシアネート基との付加反応によりウレタン結合を形成できる活性水素原子を1個以上有し且つ重合性不飽和基を1個以上含む化合物を挙げることができる。これらの化合物は単独でもしくは2種以上の混合物として用いることができる。

【0030】そのような化合物としては、カルボン酸基含有重合性不飽和化合物、水酸基含有重合性不飽和化合

物がある。例えば、カルボン酸基を含有する重合性不飽和化合物としては、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、ケイヒ酸、マレイン酸、フマル酸、2-(メタ)アクリロキシプロピルヘキサヒドロゲンフタレート、2-(メタ)アクリロキシエチルヘキサヒドロゲンフタレート等の不飽和脂肪族カルボン酸類；2-(メタ)アクリロキシプロピルフタレート、2-(メタ)アクリロキシプロピルエチルフタレート等の不飽和芳香族カルボン酸類；をあげることができる。また、水酸基含有重合性不飽和化合物として、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリロイルフォスフェート、4-ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリ(ペンタメチレンオキシカルボキシレート)エトキシ(メタ)アクリレート、ヒドロキスチレン、ヒドロキシアルファメチルスチレン、ヒドロキシエチルスチレン、ヒドロキシ末端ポリエチレングリコールスチルエーテル、ヒドロキシ末端ポリプロピレングリコールスチルエーテル、ヒドロキシ末端ポリテトラメチレングリコールスチルエーテル、末端ヒドロキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、末端ヒドロキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、末端ヒドロキシポリテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド(EO)変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド(PO)変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート等の水酸基含有アクリレート類、水酸基含有メタクリレート類、水酸基含有スチレン類をあげることができる。

【0031】これらの中で好ましいのは、不飽和脂肪族カルボン酸類、水酸基含有アクリレート化合物であり、さらに好ましくは、水酸基含有アクリレート化合物である。例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートをあげることができる。

【0032】これら活性水素含有重合性不飽和化合物の

使用量は、その活性水素の当量として、メルカプトアルコキシシランとポリイソシアネート化合物との付加反応により得られる中間体中の残存イソシアネート基1当量に対し、好ましくは、1当量以上である。1当量未満ではアルコキシシリル化合物中に活性イソシアネート基が残存する為、水分との反応による発泡、増粘、着色などの好ましくない性能が発現する場合がある。

【0033】有機ケイ素化合物の製造においては、塗膜の柔軟性や基材に対する密着性向上を目的として、アルコキシシリル基と重合性不飽和基との間にポリイソシアネート化合物との付加反応により2価の有機基を導入してもよい。そのような2価の有機基を与える化合物としては、イソシアネート基と付加反応を起こす活性水素を分子内に2個以上有する鎖状、環状、分岐状の有機化合物を利用できる。ここで活性水素を有する基の例としては、水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、アミノ基、スルホン酸基、リン酸基、シラノール基等をあげることができる。これらの有機化合物は、分子内に、活性水素を2個以上、好ましくは2個以上10個未満、さらに好ましくは2個有する。そのような活性水素を有する化合物の分子量は、好ましくは50から10万であり、より好ましくは100から5万、さらに好ましくは500から1万である。そのような2価の有機化合物としては、例えば、ポリアルキレングリコール類、ポリアルキレンチオグリコール類、ポリエステルジオール類、ポリアミド類、ポリカーボネートジオール類、ポリアルキレンジアミン類、ポリアルキレンジカルボン酸類、ポリアルキレンジオール類、ポリアルキレンジメルカプタン類を挙げることができる。これらの中でポリアルキレングリコールが好ましい。市販されているポリアルキレングリコール類としては例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラエチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコールおよびこれらのポリアルキレングリコールの2種以上の共重合体を挙げることができる。市販品としては、日本油脂(株)製のユニセーフDC1100、ユニセーフDC1800、ユニセーフDCB1100、ユニセーフDCB1800、保土谷化学工業(株)製のPPTG4000、PPTG2000、PPTG1000、PTG2000、PTG3000、PTG650、PTGL2000、PTGL1000、旭硝子(株)製のEXENOL1020、第一工業製薬(株)製のPBG3000、PBG2000、PBG1000、Z3001等が挙げられる。

【0034】上記の2価の有機基を構成成分として含む重合性不飽和基含有アルコキシシランを製造する場合をポリアルキレングリコールを例にして製造法(c)法および(d)法として以下に示す。

製造法(c)法：末端に活性イソシアネート基を有するメルカプトアルコキシシランとポリイソシアネート化合物との付加体に対し、ポリアルキレングリコールを加

え、片末端ヒドロキシ基のアルコキシシランとしたのち、これに対し別途合成した、末端に水酸基を有する重合性不飽和化合物とポリイソシアネート化合物との付加体を反応させウレタン結合で両者をつなぐ方法。

製造法 (d) 法：末端に活性イソシアネート基を有するメルカプトアルコキシシランとポリイソシアネート化合物との付加体に対し、別途合成した、末端に活性水酸基を有するポリアルキレングリコールポリイソシアネート化合物と水酸基含有重合性不飽和化合物との付加体を反応させウレタン結合で両者をつなぐ方法を挙げることができる。

【0035】前記 (c) 法または (d) 法におけるウレタン結合の形成条件は前記 (a) または (b) 法と同様であり、結合に関与する、末端に活性イソシアネート基を有する化合物に対する末端に水酸基を有する化合物の当量比は、好ましくは 1.0 から 1.2 の範囲である。

1.0 未満の場合は未反応のイソシアネート基による着色、増粘が起こりやすい傾向が見られる。

【0036】また、アルコキシシラン化合物の製造において重合性不飽和基修飾アルコキシシランの加水分解物として、他の有機アルコキシシランとの共加水分解生成物を用いてもよい。例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシランの如き他の有機アルコキシシランとの共縮合物を用いてもよい。加水分解生成物を製造する場合、加水分解に用いる水の量は全アルコキシ基に対して通常 0.5 から 1.5 当量であり、溶剤の存在下もしくは非存在下で、0℃から成分の沸点以下の温度で 5 分から 24 時間加熱攪拌することで加水分解、縮重合物を得ることができる。その際、反応時間の短縮を目的に酸性触媒もしくは塩基触媒を併用することもできる。

【0037】成分 (B) の製造に好適に用いられる金属酸化物粒子は粉体状または溶媒分散ゾルである。金属酸化物としては、例えば酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化錫、インジウム錫混合酸化物、酸化セリウム、酸化アルミニウム、チタニアおよびジルコニアを挙げることができる。これらは 1 種以上で用いられる。さらには、A 成分との相溶性、分散性や光開始剤、増感剤などの溶解性の観点から水ゾルよりもアルコール、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、セロソルブゾルなどの極性溶媒のゾルを好適に用いることができる。特に好ましいゾルとしては、酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化セリウム、ジルコニアのゾルを挙げることができる。

【0038】金属酸化物微粒子としては、平均粒子径 1 ~ 200 μm のものが好適に使用されるが、さらに好ましくは 5 ~ 100 μm の粒子径のものが用いられる。平均粒子径が 200 μm を越えるものは、生成被膜の透明性を低下させる傾向があり、厚膜化が困難になる傾向が

ある。また、微粒子の分散性を改良するための各種の界面活性剤やアミンを添加することも好ましい。さらには、2 種以上の金属酸化物微粒子と一緒に使用することもできる。

【0039】金属酸化物粒子の平均径は、例えば、0.001 μm から 2 μm である。かかる金属酸化物粒子は、例えば、日産化学工業(株) アルミナゾル-100、-200、-520 (アルミナの水分散品)、セルナックス (アンチモン酸亜鉛粉末の水分散品)、シーアイ化成(株) ナノテック (アルミナ、酸化チタン、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛粉末および溶媒分散品)、石原産業(株) チタニアゾル、SN-100D (アンチモンドープ酸化スズの水分散ゾル)、三菱マテリアル(株) 製 ITO 粉末、多木化学(株) ニードラール (酸化セリウム水分散液) 等の市販品として入手できる。本発明を用いて透明な皮膜を形成することを目的とする場合、好ましい粒子径は 0.001 μm から 2 μm 、さらに好ましくは、0.001 μm から 0.05 μm である。金属酸化物粒子の形状は球状、中空状、多孔質状、棒状、板状、繊維状、もしくは不定形状であり、好ましくは球状である。金属酸化物粒子の比表面積は、好ましくは 10 から 3000 m^2/g であり、より好ましくは 20 から 1500 m^2/g である。これら金属酸化物粒子の使用形態は乾燥状態の粉末、もしくは水もしくは有機溶剤で分散した状態で用いることができる。例えば上記の如く金属酸化物の溶媒分散ゾルとして当業界に知られている微粒子状の金属酸化物粒子の分散液を直接用いることができる。特に透明性を追求する目的においては金属酸化物の溶媒分散ゾルの利用が好ましい。金属酸化物の分散溶媒が有機溶剤の場合、有機溶剤としてメタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、ブタノール、エチレングリコールモノプロピルエーテル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、ジメチルホルムアミド等の溶剤もしくはこれらと相溶する有機溶剤もしくは水との混合物として用いても良い。好ましい分散溶剤はメタノール、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトン、キシレン、トルエンである。

【0040】成分 (B) に固定されたアルコキシシラン化合物の量は、通常、乾燥粉体を空気中で完全に燃焼させた場合の重量減少%の恒量値として、例えば、空気中で室温から通常 800℃までの熱重量分析により求めることができる。

【0041】成分 (B) の製造においてアルコキシシラン化合物の加水分解で消費される水の量は、1 分子中のケイ素上のアルコキシ基の少なくとも 1 個が加水分解される量あればよい。好ましくは加水分解の際に添加、もしくは存在する水の量は、ケイ素上の全アルコキシ基のモル数に対し 3 分の 1 以上であり、さらに好ましくは全アルコキシ基のモル数の 2 分の 1 以上 3 倍未満である。

完全に水分の存在しない条件下で前記式(1)に示すアルコキシシラン化合物と金属酸化物粒子とを混合して得られる生成物は、金属酸化物粒子表面にアルコキシシラン化合物が物理吸着した生成物であり、そのような成分から構成される組成物においては本発明の組成物の一つの目的である耐磨耗性の発現の効果は低い。

【0042】本発明の成分(B)の製造においては前記式(1)で表されるアルコキシシラン化合物を別途加水分解操作に付した後、これと粉体金属酸化物粒子もしくは金属酸化物粒子の溶媒分散ゾルを混合し、加熱、攪拌操作を行う方法；もしくは、前記式(1)で表されるアルコキシシラン化合物の加水分解を金属酸化物粒子の存在下で行う方法；また、他の成分、例えば、多官能性不飽和有機化合物、単官能性不飽和有機化合物、光重合開始剤等の存在下、金属酸化物粒子の表面処理を行う方法等を選ぶことができる。前記式(1)で表されるアルコキシシラン化合物の加水分解を金属酸化物粒子の存在下で行う方法が好ましい。成分(B)を製造する際、その製造時の温度は、好ましくは20℃以上150℃以下であり、また処理時間は5分から24時間の範囲である。

【0043】金属酸化物粒子は、通常の保管状態として粒子表面に吸着水として水分を含むことが知られている。したがって、成分(B)の製造においては、アルコキシシラン化合物と金属酸化物粒子とを混合し、加熱、攪拌処理することにより原料中に含まれる水分を利用して製造することも可能である。

【0044】本発明の成分Bの製造において、粉体状の金属酸化物粉体を用いる場合、アルコキシシラン化合物との反応を円滑に且つ均一に行わせることを目的として、水と相溶する有機溶媒を添加してもよい。そのような有機溶媒の好ましい種類は、アルコール類、ケトン類、エーテル類、アミド類である。アルコール類としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等、ケトン類としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アミド類としては、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ガンマブチロラクトン等をあげることができる。これらの溶剤の添加量は反応を円滑、均一に行わせる目的に合う限り特に制限はない。

【0045】また、成分(B)の製造において、反応を促進するため、触媒として酸もしくは塩基を添加してもよい。酸としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等の無機酸；メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、フタル酸、マロン酸、蟻酸、酢酸、蔞酸等の有機酸；メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸等の不飽和有機酸；およびテトラメチルアンモニウム塩酸塩、テトラブチルアンモニウム塩酸塩等のアンモニウム塩をあげることができる。また、塩基としては、例えばアンモニア

水、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジブチルアミン、シクロヘキシルアミン等の1級、2級または3級脂肪族アミン、ピリジン等の芳香族アミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等の4級アンモニウムヒドロキシド類を挙げることができる。これらの中で好ましい例は、酸としては、有機酸、不飽和有機酸、塩基としては3級アミンもしくは4級アンモニウムヒドロキシドである。これらの酸もしくは塩基の添加量は、アルコキシシラン化合物100重量部に対して、好ましくは0.001重量部から1.0重量部、より好ましくは0.01重量部から0.1重量部である。

【0046】本発明で成分(C)として用いられる放射線重合開始剤としては、放射線照射により分解してラジカルを発生して重合を開始せしめるものであればよく、必要に応じてさらに光増感剤を用いることもできる。このような放射線重合開始剤としては、放射線照射により分解してラジカルを発生して重合を開始せしめるものであればいずれでもよい。なお、本発明で「放射線」という語は、赤外線、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、α線、β線、γ線等をいう。

【0047】上記放射線重合開始剤の具体例としては、例えば、アセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、アントラキノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン系化合物、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、カルバゾール、キサントン、1,1-ジメトキシデオキシベンゾイン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、チオキサントン系化合物、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、トリフェニルアミン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルベンチルフォスフィンオキシド、ビスアシルフォスフィンオキシド、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、フルオレノン、フルオレン、ベンズアルデヒド、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロパン-1-

オン、3-メチルアセトフェノン、3,3',4,4'-テトラ(ト-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン(BTTB)等が挙げられる。さらにBTTBと色素増感剤、例えばキサンテン、チオキサンテン、クマリン、ケトクマリン等との組み合わせ等も開始剤の具体例として挙げられる。

【0048】これらのうち、特にベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン等が好ましい。

【0049】放射線重合開始剤の市販品としては、例えばイルガキュア184、651、500、907、369、784、2959、ダロキュア1116、1173(以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、ルシリンTPO(BASF社製)、ユベクリルP36(UCB社製)、エスカキュアKIP150、KIP100F(以上、ランベルティ社製)等を挙げることができる。

【0050】また、増感剤としては、例えばトリエチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、エタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソamil等がある。市販品としてはユベクリルP102、103、104、105(以上、UCB社製)等が挙げられる。

【0051】本発明の成分Cである前記放射線重合開始剤の組成物中に占める割合は、好ましくは0.01~10重量%、より好ましくは0.5~7重量%、特に好ましくは1~5重量%である。10重量%を超えると、組成物の保存安定性や硬化物の物性等に悪影響を及ぼすことがあり、0.01重量部未満では、硬化速度が低下することがある。

【0052】本発明では任意成分として上記成分(A)以外のビニル基または(メタ)アクリロイル基を含有する重合性モノマーを使用することができ、これらは単官能性であっても多官能性であってもよい。

【0053】上記単官能性モノマーとしては、例えばN-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、ビニルピリジン等のビニル基含有モノマー；アクリルアミド、アクリロイルモルフォリン、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート、イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、イソボルニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、エチルジエチレングリコール(メタ)アクリレート、t-オクチル(メタ)アクリル

アミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエン(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミドテトラクロロフェニル(メタ)アクリレート、2-テトラクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、テトラブROMフェニル(メタ)アクリレート、2-テトラブROMフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-トリクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、トリブROMフェニル(メタ)アクリレート、2-トリブROMフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタクロロフェニル(メタ)アクリレート、ペンタブROMフェニル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、メチルトリエチレングリコール(メタ)アクリレートを挙げることができる。

【0054】これらのうち、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルフォリン、N-ビニルカルバゾール、イソボルニル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等が好ましく、特にN-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドンおよびアクリロイルモルフォリンが好ましく用いられる。この中でもさらに好ましくは、アクリロイルモルフォリンである。

【0055】これら単官能性モノマーの市販品としては、例えばアロニックスM-111、M-113、M-117(以上、東亜合成(株)製)、カヤラッドTC110S、R-629、R-644(以上、日本化薬(株)製)、ビスコート3700(大阪有機化学工業(株)製)などを使用することができる。

【0056】また、多官能性モノマーとしては、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジエチルジメチレンジ(メタ)アクリレート、トリブROMジエチルジアクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加ビスフェノールAの両末端(メタ)アクリル酸エステル、プロピレンオキシド付加ビスフェノールAの両末端(メタ)アクリル酸エステル、エチレンオキシド付加テトラブROMビスフェノールAの両末端(メタ)アクリル酸エステル、プロピレンオ

キシド付加テトラブromビスフェノールAの両末端(メタ)アクリル酸エステル、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの両末端(メタ)アクリル酸付加物、テトラブromビスフェノールAジグリシジルエーテルの両末端(メタ)アクリル酸付加物、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、リエステルジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリロイル基含有モノマーを挙げることができる。

【0057】これらのうち、エチレンオキシド付加ビスフェノールAの両末端(メタ)アクリル酸エステル、プロピレンオキシド付加ビスフェノールAの両末端(メタ)アクリル酸エステル、トリシクロデカンジイルジメチレンジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートが好ましい。

【0058】多官能性モノマーの市販品としては、例えばユビマーUV、SA1002(以上、三菱化学(株)製)、ビスコート700(大阪有機化学工業(株)製)、カヤラッドR-604、(以上、日本化薬(株)製)、アロニックスM-210(東亜合成(株)製)などを使用することができる。

【0059】本発明には、また必要に応じて各種添加剤を添加することができるが、これらの添加剤としては、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、シランカップリング剤、老化防止剤、熱重合禁止剤、着色剤、レベリング剤、界面活性剤、保存安定剤、可塑剤、滑剤、溶媒、無機系充填材、有機系充填材、フィラー、濡れ性改良剤、塗面改良剤等がある。

【0060】酸化防止剤の市販品としては、イルガノックス1010、1035、1076、1222(以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)等が挙げられ、紫外線吸収剤としては、チヌビン P、234、320、326、327、328、213、400(以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、スミゾープ110、130、140、220、250、300、320、340、350、400(以上、住友化学工業(株)製)等があげられ、光安定剤の市販品としては、チヌビン292、144、622LD(以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、サノールLS-770、765、292、2626、1114、744(以上、三共化成工業(株)製)等が挙げられ、シランカップリング剤としては、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、市販品としてはSH6062、SZ6030(以上、東レ・ダウコーニング・シリコン社製)、KBE

903、KBM803(以上、信越シリコン(株)製)等が挙げられ、老化防止剤の市販品としては、アンティジェン W、S、P、3C、6C、RD-G、F R、AW(以上、住友化学工業(株)製)等が挙げられる。

【0061】また本発明の組成物には、その他の添加剤としてエポキシ樹脂、ウレタン(メタ)アクリレート、ビニルエーテル、プロピニルエーテル、マレイン酸誘導体等の重合性化合物、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、ポリブタジエン、クロロブレン、ポリエーテル、ポリエステル、ペンタジエン誘導体、スチレン/ブタジエン/スチレンブロック共重合体、スチレン/エチレン/ブテン/スチレンブロック共重合体、スチレン/イソブレン/スチレンブロック共重合体、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、フッ素系オリゴマー、シリコン系オリゴマー、ポリスルフィド系オリゴマー等のポリマーまたはオリゴマーも配合できる。

【0062】本発明の放射線硬化性樹脂組成物は高屈折率、かつ耐摩耗性、透明性、耐薬品性などに優れた硬化物を与える特徴を有しており、特にプラスチック光学部品、反射防止膜、タッチパネル、フィルム型液晶素子、プラスチック成型体等のハードコート材、または建築内装材としての床材、壁材等の汚染防止もしくは傷つき防止コーティング材として用いることができるハードコート用被覆材組成物に好適である。さらには、屈折率が高く、屈折率が同程度の基板に塗布した場合、反射干渉縞が生じず、光学用途に好適に用いられる。

【0063】本発明の放射線硬化性樹脂組成物を硬化させると、その硬化物の23℃での鉛筆硬度がH~9Hの硬化物が得られる。また硬化にともなう硬化収縮率は、通常10%以下、好ましくは6%以下である。さらに得られた硬化物は上記の如く高屈折率、かつ耐摩耗性、透明性、耐薬品性などに優れている。上記硬化物は、好ましくは屈折率1.55以上、光透過率98%以上である。したがって、透明性を要求されるプラスチックシート、プラスチックフィルムなどとして好適に用いられ、特に、光学材料として利用することができる。さらには、陰極線管、フラットディスプレイ(レーザーディスプレイ、フォトクロミックディスプレイ、エレクトロクロミックディスプレイ、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、発光ダイオードディスプレイ、エレクトロルミネセントパネルなどの各種ディスプレイの前面板あるいはこれらの入力用装置部品としても利用される。その他、カバーケースなどの前面カバー、光学用レンズ、眼鏡用レンズ、ウインドウシールドトリ、ライトカバー、ヘルメットシールドなどに広く利用される。また、高屈折率の被覆物品は光学材料として利用する場合、反射防止の点から表層に、低屈折率の被覆硬化物を設けることも好ましい。

【0064】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。以下において、部、％は特にことわらない限り、それぞれ重量部、重量％を表す。

【0065】アルコキシシラン化合物の製造

参考例1

乾燥空气中、メルカプトプロピルトリメトキシシラン 7.8部、ジブチル錫ジラウレート0.2部からなる溶液に対し、イソフォロンジイソシアネート20.6部を攪拌しながら50℃で1時間かけて滴下後、60℃で3時間攪拌した。これにペンタエリスリトールトリアクリレート71.4部を30℃で1時間かけて滴下後、60℃で3時間加熱攪拌することで重合性不飽和基とアルコキシシラン基とを1分子中に有する化合物を得た。これをシラン化合物Xという。生成物中の残存イソシアネート量を分析したところ0.1％以下であり、反応がほぼ定量的に終了したことを示した。

【0066】成分(B)の製造

参考例2

参考例1で製造したシラン化合物X 8.1部、メチルエチルケトン溶媒ジルコニアソル(平均粒径0.01~0.05 μ m)、ジルコニア濃度30％) 90.5部、イオン交換水0.1部の混合液を、60℃、3時間攪拌後、オルトリン酸メチルエステル1.3部とメチルエチルケトン41.2部を添加し、さらに1時間同一温度で加熱攪拌することで重合性不飽和基とアルコキシシラン基とを1分子中に有する化合物と、ジルコニウムの粒子を反応させて得られる反応生成物の分散液を得た。これを分散液b1という。

【0067】参考例3

参考例1で製造したシラン化合物X 8.1部、メチルエチルケトン溶媒酸化アンチモンソル(平均粒径0.01~0.05 μ m、五酸化アンチモンの濃度30％) 90.5部、イオン交換水0.1部の混合液を、60℃、3時間攪拌後、オルトリン酸メチルエステル1.3部とメチルエチルケトン41.2部を添加し、さらに1時間同一温度で加熱攪拌することで重合性不飽和基とアルコキシシラン基とを1分子中に有する化合物と、五酸化アンチモンの粒子を反応させて得られる反応生成物の分散液を得た。これを分散液b2という。この分散液の固形分(％)を参考例2と同様に求めたところ25％であった。

【0068】参考例4

参考例1で作成したシラン化合物X 8.1部、メタノール分散アルミナソル(平均粒子径0.0015 μ m~0.003 μ m、固形分30％、水分5.6％) 100部、p-メトキシフェノール0.01部、の混合液を60℃で3時間攪拌後、オルトリン酸メチルエステル1.3部とメタノール41.2部を添加し、さらに1時間同温度で

加熱攪拌することで重合性不飽和基とアルコキシシラン基とを1分子中に有する化合物と、アルミナの粒子を反応させて得られる反応生成物の分散液を得た。これを分散液b3という。この分散液の固形分(％)を参考例2と同様に求めたところ25％であった。

【0069】組成物の配合実施例

以下、本発明に用いる組成物の調製法について説明する。各成分の配合重量比を表1に示す。

【0070】実施例1

- 10 紫外線を遮蔽した容器中において、参考例2で調製した(B)成分の分散液b1 80部、(A)成分のジペンタエリスリトールヘキサアクリレート20部、(C)成分の1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン1.2部と2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン0.8部を室温下、30分攪拌することで均一溶液として表1に示す組成物を得た。同様の操作法により表1に示す実施例2~5に示す組成物を得た。実施例1、3はそれぞれ比較例2、3に対応している。また実施例2、4及び比較例1は屈折率をより高くするため成分(B)を多く含有している。

【0071】試験例

上記実施例で得られた樹脂組成物を用いて下記の手法で試験片を作成し、下記の如く鉛筆硬度、耐擦傷性、耐磨耗性、基板密着性、透過率及び硬化膜の屈折率を評価した。結果を表2に示す。

- 30 【0072】試験片の作成：ワイヤーバーコーター(N o.10)を用いて市販PETフィルム上(膜厚188 μ m)に実施例および比較例で得られた樹脂組成物を約5 μ mの厚みに塗布し、40℃の赤外線乾燥炉中で一分間放置後、空気雰囲気下で0.3 J/cm²の紫外線を照射し硬化膜を得た。次いで、23℃、相対湿度50％の状態24時間保持し、これを試験片とした。

【0073】外観：目視により判定した。

【0074】光透過率：分光光度計を用い、波長500nmでの透過率を、反射率及び基材の透過率を補正後求めた。

【0075】屈折率：アッペの屈折計により測定した。

- 40 【0076】鉛筆硬度測定：JIS K5400に従い、鉛筆引っかき試験機を用いて、上記試験片の鉛筆硬度を測定した。

【0077】耐磨耗性試験：JIS R3221に従い、テーバー磨耗試験器を用いて、上記試験片のテーバー試験(磨耗輪CS-10F、荷重500g、100回転)後の ΔH (ヘーズ)値を測定した。

- 50 【0078】基板密着性：JIS K5400に従った。硬化試験片の表面に1mm間隔で縦、横11本ずつの切れ目を入れて100個の碁盤目をつくり、市販のセロファンテープをその表面に密着させた後、急激に剥がした時に、剥離せずに残存したマス目の数(X)をX/

100で表示する。
【0079】

*【表1】

*

		実施例					比較例		
		1	2	3	4	5	1	2	3
成分 A	不飽和有機化合物 シベンタエリストール ヘキサアクリレート	20	8	20	12	12		20	20
	シラン処理なしの金属酸化物 ゾル溶液 ()内は固形分量 ジルコニアゾル 酸化アンチモンゾル							80 (20)	80 (20)
成分 B	シラン処理金属酸化物 ゾル溶液 ()内は固形分量								
	b1	80 (20)	92 (32)				100 (40)		
	b2			80 (20)	88 (28)				
	b3					80 (20)			
成分 C	重合開始剤 1-ヒドロキシシクロヘキシル フェニルグトン	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル] -2モルフォリノプロパン-1-オン	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	計	102	102	102	102	94	102	102	102
固形分(%)		41	41	41	41	36	41	41	41
固形分中の 金属酸化物量(wt%)		38	61	38	53	46	76	50	50

【0080】

※ ※【表2】

	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
塗膜外観	透明	透明	透明	透明	透明	透明	半透明	白濁
光透過率/%	99	99	100	100	97	100	89	63
屈折率	1.595	1.645	1.555	1.566	1.560	1.585	1.641	-
鉛筆硬度	3H	2H	3H	2H	3H	H	3H	3H
塗膜のヘーズ値(%)	0.5	0.6	0.5	0.5	0.6	0.6	4.4	6.8
テーパ試験 *1)	28	22	28	31	8	49	27	46
密着性 *2)	100	100	100	100	100	100	100	100

*1)ヘーズ値(%)

*2)セロハンテープ剥離処理後の残膜率(%)

【0081】

【発明の効果】本発明の放射線硬化性樹脂組成物は高屈折率、かつ耐摩耗性、透明性、耐薬品性に優れた硬化物を与える特徴を有しており、特にプラスチック光学部品、反射防止膜、タッチパネル、フィルム型液晶素子、プラスチック成型体等のハードコート材、または建

築内装材としての床材、壁材等の汚染防止もしくは傷つき防止コーティング材として用いることができるハードコート用被覆材組成物に好適である。さらには、屈折率が高く、屈折率が同程度の基板に塗布した場合、反射干渉縞が生じず、光学用途に好適に用いられる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コード(参考)
C 0 8 K	9/06	C 0 8 K	9/06
C 0 9 D	4/02	C 0 9 D	4/02
	5/00		5/00
G 0 2 B	1/11	G 0 2 B	1/10
			C
			A
(72)発明者	江利山 祐一	Fターム(参考)	2K009 AA02 AA15 CC03 CC24 DD02
	東京都中央区築地二丁目11番24号		DD05 EE00
	ジェイ		4J002 BG041 BG051 BG071 DE096
	エスアール株式会社内		DE106 DE126 DE136 DE146
(72)発明者	西脇 功		FB106 FB146 FB156 FB266
	東京都中央区築地二丁目11番24号		FD016 GH00 GL00 GP00
	ジェイ		GP01 GQ00
	エスアール株式会社内		4J011 QA04 QA07 QA08 QA22 QA23
(72)発明者	宇加地 孝志		QA24 QA33 QA34 QA38 QA39
	東京都中央区築地二丁目11番24号		QA43 QB24 SA02 SA03 SA04
	ジェイ		SA05 SA12 SA14 SA15 SA16
	エスアール株式会社内		SA22 SA24 SA25 SA26 SA27
			SA28 SA29 SA34 SA52 SA54
			SA61 SA62 SA63 SA64 SA78
			SA82 TA06 TA08 TA09 TA10
			UA01 UA03 UA04 UA06 WA02
			4J038 DG002 FA011 GA01 GA15
			HA216 KA04 NA19 PA17
			4J100 AB07Q AJ03Q AJ10Q AK51P
			AL08Q AL63P AL66Q AL67P
			AL67Q BA02Q BA03P BA03Q
			BA05Q BA06P BA06Q BA08Q
			BA42P BA42Q BA67Q BA77Q
			BC04Q CA04 FA03 JA32
			JA67